

IAP20 Rec'd PCT/PTO 12 JAN 2006

## 明 細 書

## 蛍光体とその製造方法、照明器具、および画像表示装置

## 技術分野

本発明は、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ蛍光体とその製造方法およびその用途に関する。さらに詳細には、該用途は該蛍光体の有する性質、すなわち250 nm～500 nmの波長の紫外線または可視光あるいは電子線により励起され500 nm以上600 nm以下の波長に発光ピークを持つ緑色蛍光を発する特性を利用した照明器具および画像表示装置に関する。

## 背景技術

蛍光体は、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下し劣化しがちであり、輝度低下の少ない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

このサイアロン蛍光体の一例は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。まず、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1 MPa)の窒素中において1700℃の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造される(例えば、特許文献1参照)。このプロセスで得られるEuイオンを付活した $\alpha$ サイアロンは、450から500 nmの青色光で励起されて550から600 nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。

さらに、JEM相( $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_2$ )を母体結晶として、Ceを付活させた青色蛍光体(特許文献2参照)、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体(特許文献3参照)、 $\text{CaAlSiN}_3$ を母体結晶としてEuを付活させた赤色蛍光体(特許文献4参照)が知られている。

しかしながら、紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、青や黄色だけでなく緑色に発光する蛍光体も求められている。

#### 参考文献

特許文献1；特開2002-363554号公報

特許文献2；特願2003-208409号

特許文献3；特願2003-346013号

特許文献4；特願2003-394855号

別のサイアロン蛍光体として、 $\beta$ 型サイアロンに希土類元素を添加した蛍光体（特許文献5参照）が知られており、Tb、Yb、Agを付活したものは525nmから545nmの緑色を発光するの蛍光体となることが示されている。しかしながら、合成温度が1500℃と低いために付活元素が十分に結晶内に固溶せず、粒界相に残留するため高輝度の蛍光体は得られていなかった。

#### 参考文献

特許文献5；特開昭60-206889号公報

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、このような要望に応えようとするものであり、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より緑色の輝度が高く、従来の酸化物蛍光体よりも耐久性に優れる緑色蛍光体を提供しようというものである。

##### 課題を解決するための手段

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、Eu、および、Si、Al、O、Nの元素を含有する窒化物について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲、特定の固溶状態および特定の結晶相を有するものは、500nmから600nmの範囲の波長に発光ピークを持つ蛍光体となることを見出した。すなわち、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物を母体結晶とし、2価のEuイオンを発光中心として添加した固溶体結晶は500nm以上600nm以下の範囲の波長にピークを持つ発光を有する蛍光体となることを見出した。なかでも、1820℃以上の温度で合成した $\beta$ 型サイアロンは、Euが $\beta$ 型サイアロンの結晶中に固溶することにより、500nmから550nmの波長にピークを持つ色純度が良い緑色の蛍光を発することを見いだした。

$\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造は $P6_3$ または $P6_3/m$ の対称性を持ち、表1の理想原子位置を持つ構造として定義される（非特許文献1参照）。この結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物としては、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ 型 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ および $\beta$ 型サイアロン（ $\text{Si}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-2z}$ ただし $0 \leq z \leq 4/2$ ）などが知られている。また、 $\beta$ 型サイアロンは、1700℃以下の合成温度では結晶中には金属元素を固溶せず、焼結助剤などとして添加した金属酸化物は粒界にガラス相を形成して残留することが知られている。金属元素をサイアロン結晶中に取り込む場合は、特許文献1に記載の $\alpha$ 型サイアロンが用いられる。表1に $\beta$ 型窒化ケイ素の原子座標に基づく結晶構造データを示す。

参照文献

非特許文献1；CHONG-MIN WANG ほか4名 “Journal of Materials Science” 1996年、31巻、5281～5298ページ

表1.  $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶の原子座標

	$x/a$	$y/a$	$z/c$
Si : 6 (h)	0.7686	0.1744	0.2500
N1 : 6 (h)	0.0298	0.3294	0.2628
N2 : 2 (c)	0.6667	0.3333	0.2392

空間群 :  $P6_3$

格子定数  $a=0.7595\text{nm}$ ,  $c=0.29023\text{nm}$

R. Grun, Acta Crystallogr. B35 (1979) 800

$\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ や $\beta$ 型サイアロンは耐熱材料として研究されており、そこには本結晶に光学活性な元素を固溶させることおよび固溶した結晶を蛍光体として使用することについての記述は、特許文献5にて特定の元素について調べられているだけである。

特許文献5によれば、500nmから600nmの範囲の波長に発光ピークをもつ蛍光体としては、Tb、Yb、Agを添加した場合だけが報告されている。しかしながら、Tbを添加した蛍光体は励起波長が300nm以下であり白色LED用途には使用することができず、また発光寿命が長い残像が残りディスプレイ用途には適し難い。また、YbやAgを添加したものは輝度が低い問題があった。また、その後本発明にいたるまでの間、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 構造を持つ結晶を蛍光体として使用しようと検討されたことはなかった。

すなわち、特定の金属元素を固溶させた $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が紫外線および可視光や電子線またはX線で励起され高い輝度の緑色発光を有する蛍光体として使用し得るという重要な発見は、本発明者らにおいて初めて見出した。本発明者らにおいては、この知見を基礎にしてさらに鋭意研究を重ねた結果、以下(1)～(43)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で高い輝度の発光現象を示す蛍光体とその蛍光体の製造方

法、および優れた特性を有する照明器具、画像表示装置を提供することにも成功した。その構成は、以下(1)～(43)に記載のとおりである。

(1)  $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ結晶にEuが固溶した、窒化物または酸窒化物の結晶を含み、励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する、蛍光体。

(2) 前記 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ結晶が、 $\beta$ 型サイアロン( $\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_z\text{O}_4\text{N}_{8-2z}$ 、ただし $0 \leq z \leq 4.2$ )を含む、前記(1)項に記載の蛍光体。

(3) 前記 $z$ の値が、 $0 \leq z \leq 0.5$ である、前記(2)項に記載の蛍光体。

(4) 前記窒化物または酸窒化物の結晶に含まれるEu、A(ただし、Aは、C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inから選ばれる1種または2種以上の元素)およびX(ただし、XはO、Nから選ばれる1種または2種の元素)を、組成式 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (式中、 $a+b+c=1$ とする)で表したとき、式中の $a$ 、 $b$ 、 $c$ が、以下の関係(i)～(iii)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots \dots \dots \text{(i)}$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

を満たすようにした、前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(5) 前記窒化物または酸窒化物の結晶を組成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$ (式中、 $a+b_1+b_2+c_1+c_2=1$ とする)で表したとき、式中の $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ が、以下の関係(i)～(v)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots \dots \dots \text{(i)}$$

$$0.28 \leq b_1 \leq 0.46 \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \dots \dots \dots \text{(iv)}$$

$$0.4 \leq c_2 \leq 0.62 \dots \dots \dots \text{(v)}$$

を満たすようにした、前記(1)項ないし(4)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(6) 前記組成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$ において、 $b_1$ と $b_2$ との関係、 $c_1$ と $c_2$ との関係が、以下の関係

$$0.41 \leq b_1 + b_2 \leq 0.44$$

$$0.56 \leq c_1 + c_2 \leq 0.59$$

を満たすようにした、前記(5)項に記載の蛍光体。

(7) 前記励起源が100nm以上500nm以下の波長を持つ紫外線または可視光である、前記(1)項ないし(6)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(8) 前記励起源が400 nm以上500 nm以下の波長を持つ紫色または青色光である、前記(7)項に記載の蛍光体。

(9) 前記励起源が電子線またはX線であることを特徴とする前記(1)項ないし(6)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(10) ピーク波長が500 nm以上550 nm以下の範囲であることを特徴とする前記(1)項ないし(9)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(11) 前記励起源を照射されたとき発光する色がCIE色度座標上の(x、y)値で、x、yが以下の関係(i)、(ii)

$$0 \leq x \leq 0.3 \dots \dots \dots (i)$$

$$0.5 \leq y \leq 0.83 \dots \dots \dots (ii)$$

を満たすようにした、前記(1)項ないし(10)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(12) 前記窒化物または酸窒化物の結晶は、平均粒径50 nm以上20 μm以下の単結晶を含む、前記(1)項ないし(11)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(13) 前記窒化物または酸窒化物の結晶が、アスペクト比の平均値が1.5以上20以下の値を持つ単結晶である、前記(1)項ないし(12)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(14) 前記窒化物または酸窒化物の結晶に含まれる、Fe、Co、Ni不純物元素の合計が500 ppm以下である、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(15) 前記窒化物または酸窒化物の結晶が、他の結晶質あるいは非晶質化合物を含む混合物として生成され、該混合物における前記窒化物または酸窒化物の結晶の含有量が50質量%以上である、前記(1)項ないし(14)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(16) 前記他の結晶質あるいは非晶質化合物が、導電性の無機化合物である、前記(15)項に記載の蛍光体。

(17) 前記導電性の無機化合物が、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物である、前記(16)項に記載の蛍光体。

(18) 原料混合物を、窒素雰囲気中において1820℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成する工程を含む、前記(1)項ないし(17)項のいずれか1項に記載の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法。

(19) 前記原料混合物が、Euの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとを含む、前記(18)項に記載の蛍光体の製造方法。

(20) 前記焼成する工程において、前記窒素雰囲気圧が、0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素雰囲気である、前記(18)項または(19)項に記載の蛍光体の製造方法。

(21) 前記焼成する工程の前に、粉体または凝集体形状の金属化合物を嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填して前記原料混合物を得る工程を更に含む、前記(18)項ないし(20)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(22) 前記容器が窒化ホウ素製である、前記(21)項に記載の蛍光体の製造方法。

(23) 前記金属化合物の凝集体の平均粒径が500 $\mu$ m以下である、前記(21)項または(22)項に記載の蛍光体の製造方法。

(24) スプレイドライヤ、ふるい分け、または風力分級により、前記金属化合物の凝集体の平均粒径を500 $\mu$ m以下にする工程を更に含む、前記(23)項に記載の蛍光体の製造方法。

(25) 該焼成手段がホットプレスによることなく、専ら常圧焼結法またはガス圧焼成法による手段である、前記(18)項ないし(24)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(26) 粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種または複数の手法により、焼成した蛍光体を平均粒径が50nm以上20 $\mu$ m以下の粉末に粒度調整する工程を更に含む、前記(18)項ないし(25)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(27) 前記焼成する工程後の蛍光体、または前記粒度調整する工程後の蛍光体を、1000℃以上で前記焼成する工程での焼成温度未満の温度で熱処理する工程を更に含む、前記(18)項から(26)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(28) 前記原料混合物が、前記焼成する工程での焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を含む、前記(18)項から(27)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(29) 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の1種または2種以上の混合物を含む、前記(28)項に記載の蛍光体の製造方法。

(30) 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、フッ化カルシウムである、前記(29)項に記載の蛍光体の製造方法。

(31) 前記原料混合物が、前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を前記原料混合物100重量部に対し0.1重量部以上10重量部以下含む、前記(28)項ないし(30)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(32) 前記焼成する工程の後に、前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物の含有量を低減させるように溶剤で洗浄する工程を更に含む、前記(28)項ないし(31)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(33) 発光光源と蛍光体とを含む照明器具であって、該蛍光体は、前記(1)項ないし(17)項のいずれか1項に記載の蛍光体を含む、照明器具。

(34) 前記発光光源が330～500nmの波長の光を発する、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、無機EL素子、有機EL素子のいずれかを少なくとも含む、前記(33)項に記載の照明器具。

(35) 前記発光光源が330～420nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)またはレーザダイオード(LD)であり、

前記蛍光体が、330～420nmの励起光により420nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、330～420nmの励起光により600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体とを含み、該照明器具が、青色光と緑色光と赤色光とを混合して白色光を発する、前記(33)項または(34)項に記載の照明器具。

(36) 前記発光光源が420～500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)またはレーザダイオード(LD)であり、

前記蛍光体が、420～500nmの励起光により600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体を含み、該照明器具が、発光光源の青色光と蛍光体が発する緑色光および赤色光とを混合することにより白色光を発する、前記(33)項または(34)項に記載の照明器具。

(37) 前記蛍光体が、更に300～420nmまたは420～500nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色(またはオレンジ色)蛍光体を含む、前記(33)項ないし(36)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(38) 前記発光光源が420～500nmの波長の光を発するLEDまたはLDであり、

前記蛍光体が、更に、420～500nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色（またはオレンジ色）蛍光体を含み、該照明器具が、前記発光光源の青色光と蛍光体が発する緑色光および黄色（またはオレンジ色）光を混合することにより白色光を発する、前記(33)項または(34)項に記載の照明器具。

(39) 前記黄色（またはオレンジ色）蛍光体がEuを固溶させたCa- $\alpha$ サイアロンであることを特徴とする前記(37)項ないし(38)項に記載の照明器具。

(40) 前記赤色蛍光体がCaAlSiN<sub>3</sub>型結晶構造を持つ無機物質にEuを固溶させた蛍光体を含む、前記(36)項または(38)項に記載の照明器具。

(41) 前記CaAlSiN<sub>3</sub>型結晶構造を持つ無機物質がCaAlSiN<sub>3</sub>であることを特徴とする前記(40)項に記載の照明器具。

(42) 励起源と蛍光体とを含む画像表示装置であって、前記蛍光体が、前記(1)項ないし(17)項のいずれか1項に記載の蛍光体を含む、画像表示装置。

(43) 前記画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)のいずれかを少なくとも含む、前記(42)項に記載の画像表示装置。

#### 発明の効果

本発明の蛍光体は、 $\beta$ 型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の固溶体を主成分として含有していることにより、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より500nm～600nmの波長域での発光強度が高く、緑色の蛍光体として優れている。励起源に曝された場合でも、この蛍光体は、輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される有用な蛍光体となる窒化物を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1；実施例1の無機化合物のX線回折チャート

図2；実施例1の無機化合物の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す図

図3-1；実施例1の無機化合物の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す図

図3-2；実施例1の無機化合物の透過型電子顕微鏡(TEM)像を高解像度で示した図



- 図3-3；TEMに付属の電子線エネルギー損失分析器（EELS）による粒子内Euの観測スペクトルを示す図
- 図4-1；実施例1の無機化合物の発光特性を示す発光スペクトル
- 図4-2；実施例1の無機化合物のカソードルミネッセンス検知器（CL）によって観察した像を示す図
- 図5；実施例1の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトル
- 図6；比較例2の発光スペクトル
- 図7；比較例3～5の発光スペクトル
- 図8；比較例6の発光スペクトル
- 図9；実施例31の酸処理前の発光スペクトル
- 図10；比較例31の酸処理後の発光スペクトル
- 図11；本発明による照明器具（LED照明器具）の概略図。
- 図12；本発明による画像表示装置（プラズマディスプレイパネル）の概略図。

符号の説明；

1. 本発明の緑色蛍光体（実施例1）と赤色蛍光体と青色蛍光体との混合物、または本発明の緑色蛍光体（実施例1）と赤色蛍光体との混合物、または本発明の緑色蛍光体（実施例1）と黄色蛍光体との混合物。
2. LEDチップ。
- 3、4. 導電性端子。
5. ワイヤーボンド。
6. 樹脂層。
7. 容器。
8. 赤色蛍光体。
9. 緑色蛍光体。
10. 青色蛍光体。
- 11、12、13. 紫外線発光セル。
- 14、15、16、17. 電極。
- 18、19. 誘電体層。
20. 保護層。
- 21、22. ガラス基板。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例に基づいて詳しく説明する。

本発明の蛍光体は、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の固溶体（以下、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶と呼ぶ）を主成分として含んでなるものである。 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶は、X線回折や中性子線回折により同定することができ、純粋な $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と同一の回折を示す物質の他に、構成元素が他の元素と置き換わることにより格子定数が変化したものも $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶である。さらに、固溶の形態によっては結晶中に点欠陥、面欠陥、積層欠陥が導入され

て、粒内の欠陥部に固溶元素が濃縮されることがあるが、その場合もX線回折によるチャートの形態が変わらないものは、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶である。また、欠陥形成の周期性により長周期構造を持つポリタイプを形成することがあるが、この場合も基本となる構造が $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造であるものは $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶である。

ここで、純粋な $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造とは $P6_3$ または $P6_3/m$ の対称性を持つ六方晶系に属し、表1の理想原子位置を持つ構造として定義される（非特許文献1参照）結晶である。実際の結晶では、各原子の位置は、各位置を占める原子の種類によって理想位置から $\pm 0.05$ 程度は変化する。

その格子定数は、 $a=0.7595\text{ nm}$ 、 $c=0.29023\text{ nm}$ であるが、その構成成分とする $\text{Si}$ が $\text{Al}$ などの元素で置き換わったり、 $\text{N}$ が $\text{O}$ でなどの元素で置き換わったり、 $\text{Eu}$ などの金属元素が固溶することによって格子定数は変化するが、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は大きく変わることはない。従って、格子定数と純粋な $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の面指数が与えられれば、X線回折による回折ピークの位置（ $2\theta$ ）が一義的に決まる。そして、新たな物質について測定したX線回折結果から計算した格子定数と表4の面指数を用いて計算した回折のピーク位置（ $2\theta$ ）のデータとが一致したときに当該結晶構造が同じものと特定することができる。

$\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物結晶としては結晶構造が同じなら物質を特定はしないが、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ 型 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ 型 $\text{C}_3\text{N}_4$ およびこれらの固溶体を挙げることができる。固溶体としては、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造の $\text{Si}$ の位置を $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ の元素で、 $\text{N}$ の位置を $\text{O}$ 、 $\text{N}$ の元素で置換することができる。さらに、これらの元素の置換は1種だけでなく2種以上の元素を同時に置換したものも含まれる。これらの結晶の内、特に高輝度が得られるのは、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ および $\beta$ 型サイアロン（ $\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-2z}$ 、ただし $0 < z < 4.2$ ）である。

本発明では、蛍光発光の点からは、その構成成分たる $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が少なくとも50質量%以上である。

$\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶を母体結晶とし、金属元素 $\text{Eu}$ を母体結晶に固溶させることによって、2価の $\text{Eu}$ イオンが発光中心として働き、蛍光特性を発現する。さらには、 $\beta$ 型サイアロン結晶に $\text{Eu}$ を

含むもの、即ち、AlとEuを結晶中に含むものは特に緑色の発光特性に優れる。

本発明の蛍光体に励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する。この範囲にピークを持つ発光スペクトルは緑色の光を発する。なかでも波長500nmから550nmの範囲の波長にピークを持つシャープな形状のスペクトルでは発光する色は、CIE色度座標上の(x, y)値で、

$0 \leq x \leq 0.3, 0.5 \leq y \leq 0.83$ の値をとり、色純度が良い緑色である。

蛍光体の励起源としては、100nm以上500nm以下の波長の光（真空紫外線、深紫外線、紫外線、近紫外線、紫から青色の可視光）および電子線、X線などを用いると高い輝度の蛍光を発する。

本発明ではβ型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶であれば組成の種類を特に規定しないが、次の組成でβ型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体を得られる。

β型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体を得られる組成としては、次の範囲の組成が良い。Eu、A（ただし、Aは、C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの元素）およびX（ただし、XはO、Nから選ばれる1種または2種の元素）を含有し、組成式Eu<sub>a</sub>A<sub>b</sub>X<sub>c</sub>（式中、a+b+c=1とする）で示され、a、b、cの値は、  
 $0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots \dots \dots$  (i)  
 $0.38 \leq b \leq 0.46 \dots \dots \dots$  (ii)  
 $0.54 \leq c \leq 0.62 \dots \dots \dots$  (iii)  
の条件を全て満たす値から選ばれる。

aは発光中心となる元素Euの添加量を表し、原子比で0.00001以上0.1以下となるようにするのがよい。a値が0.00001より小さいと発光中心となるEuの数が少ないため発光輝度が低下する。0.1より大きいとEuイオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下する。

bは母体結晶を構成する金属元素の量であり、原子比で0.38以上0.46以下となるようにするのがよい。好ましくは、b=0.429が良い。b値がこの範囲をはずれると結晶中の結合が不安定になりβ型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

cは母体結晶を構成する非金属元素の量であり、原子比で0.54以上0.62以下となるようにするのがよい。好ましくは、c=0.571が良い。c値

がこの範囲をはずれると結晶中の結合が不安定になりβ型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

β型サイアロンを母体結晶とし、Euを発光中心とする場合は、次の組成で特に輝度が高い蛍光体を得られる。Eu<sub>a</sub>Si<sub>b1</sub>Al<sub>b2</sub>O<sub>c1</sub>N<sub>c2</sub> (式中、a + b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub> + c<sub>1</sub> + c<sub>2</sub> = 1とする) で示され、a、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、c<sub>1</sub>、c<sub>2</sub>は、

$$0.00001 \leq a_1 \leq 0.1 \dots\dots\dots (i)$$

$$0.28 \leq b_1 \leq 0.46 \dots\dots\dots (ii)$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \dots\dots\dots (iii)$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \dots\dots\dots (iv)$$

$$0.44 \leq c_2 \leq 0.62 \dots\dots\dots (v)$$

以上の条件を全て満たす値から選ばれる。

b<sub>1</sub>はSiの量であり、原子比で0.28以上0.46以下となるようにするのがよい。b<sub>2</sub>はAlの量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようにするのがよい。また、b<sub>1</sub>とb<sub>2</sub>の値の合計は、0.41以上0.44以下とするのがよく、好ましくは、0.429がよい。b<sub>1</sub>およびb<sub>2</sub>値がこの範囲をはずれるとβ型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

c<sub>1</sub>は酸素の量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようにするのがよい。c<sub>2</sub>は窒素の量であり、原子比で0.54以上0.62以下となるようにするのがよい。また、c<sub>1</sub>とc<sub>2</sub>の値の合計は、0.56以上0.59以下となるようにするのがよい。好ましくは、c = 0.571が良い。c<sub>1</sub>およびc<sub>2</sub>値がこの範囲をはずれるとβ型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

また、これらの組成には特性が劣化しない範囲で不純物としてのその他の元素を含んでいても差し支えない。発光特性を劣化させる不純物は、Fe、Co、Niなどであり、この3元素の合計が500ppmを超えると発光輝度が低下する。

本発明では、結晶相としてβ型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の単相から構成されることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、β型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。

本発明において主成分とする範囲は、β型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が少なくとも50質量%以上である。含有量の割合はX線回折測定を行い、β型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結

晶相とそれ以外の結晶相のそれぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成される蛍光体において、導電性を持つ無機物質との混合物とすることができる。VFDやPDPなどにおいて、本発明の蛍光体を電子線で励起する場合には、蛍光体上に電子が溜まることなく外部に逃がすために、ある程度の導電性を持つことが好ましい。

導電性物質としては、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。なかでも、酸化インジウムとインジウムスズ酸化物(ITO)は、蛍光強度の低下が少なく、導電性が高いため好ましい。

本発明の蛍光体の形態は特に規定しないが、粉末として使用する場合は、平均粒径50 nm以上20  $\mu$ m以下の単結晶であることが、高輝度が得られるため好ましい。さらには、アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が1.5以上20以下の値を持つ単結晶では、いっそう輝度が高くなる。平均粒径が20  $\mu$ mより大きくなると、照明器具や画像表示装置に適用する際に分散性が悪くなり、色むらが発生するため好ましくない。

50 nmより小さくなると粉末が凝集するため操作性が悪くなる。アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が1.5以上の単結晶粒子においては特に発光輝度が高くなる。これは、高温で $\beta$ 型窒化ケイ素構造をもつ結晶が成長する際にEuなどの金属元素を結晶中に比較的多くの量を取り込んだものであり、蛍光を阻害する結晶欠陥が少ないことと透明性が高いため、発光輝度が高くなる。しかしながら、アスペクト比が20を越えると針状結晶となり、環境面から好ましくない。その場合は、本発明の製造方法により粉碎を行うとよい。

本発明の蛍光体の製造方法は特に規定しないが、一例として次の方法を挙げることができる。

金属化合物の混合物であって焼成することにより、 $\text{Eu}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_4\text{N}_4$ 組成を構成する原料混合物を、窒素雰囲気中において焼成する。最適焼成温度は組成により異なるので一概に規定できないが、一般的には1820℃以上2200℃以下の温度範囲で、安定して緑色の蛍光体を得られる。焼成温度が1820℃より低いと、発光中心となる元素Euが $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に固溶することなく酸素含有量が高い粒界相中に残留するため、酸化物ガラスをホストとする発光となって、青色などの低波長の発光となり、緑色の蛍光は得られない。特許文献5では、焼成温度が1550℃でありEuは粒界に残留する。即ち、特許文献5では同じEuを付活元素とした場合でも発光波長は410～440 nmの青色であり、本発明の蛍光体の発

光波長である500～550nmとは本質的に異なる。また、焼成温度が2200℃以上では特殊な装置が必要となり工業的に好ましくない。

金属化合物の混合物は、Euの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、または酸窒化物から選ばれるEuを含む金属化合物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとの混合物がよい。これらは、反応性に富み、高純度な合成物を得ることができることに加えて、工業原料として生産されており入手しやすい利点がある。

焼成時の反応性を向上させるために、必要に応じて金属化合物の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加することができる。無機化合物としては、反応温度で安定な液相を生成するものが好ましく、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baの元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩が適している。

さらに、これらの無機化合物は、単体で添加するほか2種以上を混合してもよい。なかでも、フッ化カルシウムは合成の反応性を向上させる能力が高いため適している。無機化合物の添加量は特に規定しないが、出発原料である金属化合物の混合物100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下で、特に効果が大きい。

0.1重量部より少ないと反応性の向上が少なく、10重量部を越えると蛍光体の輝度が低下する。これらの無機化合物を添加して焼成すると、反応性が向上して、比較的短い時間で粒成長が促進されて粒径の大きな単結晶が成長し、蛍光体の輝度が向上する。さらに、焼成後に無機化合物を溶解する溶剤で洗浄することにより、焼成により得られた反応物中に含まれる無機化合物の含有量を低減すると、蛍光体の輝度が向上する。このような溶剤としては、水、エタノール、硫酸、フッ化水素酸、硫酸とフッ化水素酸の混合物を挙げることができる。

窒素雰囲気は0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲のガス雰囲気がよい。より好ましくは、0.5MPa以上10MPa以下がよい。窒化ケイ素を原料として用いる場合、1820℃以上の温度に加熱すると窒素ガス雰囲気が0.1MPaより低いと、原料が熱分解するので好ましくない。0.5MPaより高いとほとんど分解しない。10MPaあれば十分であり、100MPa以上となると特殊な装置が必要となり、工業生産に向かない。

粉体または凝集体形状の金属化合物を、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成する方法によれば、特に高い輝度が得られる。粒径数 $\mu\text{m}$ の微粉末を出発原料とする場合、混合工程を終えた金属化合物の混合物は、粒径数 $\mu\text{m}$ の微粉末が数百 $\mu\text{m}$ から数mmの大きさに凝集した形態をなす（粉体凝集体と呼ぶ）。本発明では、粉体凝集体を嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成する。

すなわち、通常のサイアロンの製造ではホットプレス法や金型成形後に焼成を行っており粉体の充填率が高い状態で焼成されているが、本発明では、粉体に機械的な力を加えることなく、また予め金型などを用いて成形することなく、混合物の粉体凝集体の粒度をそろえたものを、そのままの状態でする容器などに嵩密度40%以下の充填率で充填する。必要に応じて、該粉体凝集体を、ふるいや風力分級などを用いて、平均粒径500 $\mu$ m以下に造粒して粒度制御することができる。また、スプレードライヤなどを用いて直接的に500 $\mu$ m以下の形状に造粒してもよい。また、容器は窒化ホウ素製を用いると蛍光体との反応が少ない利点がある。

嵩密度を40%以下の状態に保持したまま焼成するのは、原料粉末の周りに自由な空間がある状態で焼成すると、反応生成物が自由な空間に結晶成長することにより結晶同士の接触が少なくなり、表面欠陥が少ない結晶を合成することが出来るためである。これにより、輝度が高い蛍光体を得られる。嵩密度が40%を超えると焼成中に部分的に緻密化が起こって、緻密な焼結体となってしまう結晶成長の妨げとなり蛍光体の輝度が低下する。また微細な粉体を得られない。また、粉体凝集体の大きさは500 $\mu$ m以下が、焼成後の粉碎性に優れるため特に好ましい。

次に、充填率40%以下の粉体凝集体を前記条件で焼成する。焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気が窒素であることから、金属抵抗加熱抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。焼成の手法は、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼結手法が、嵩密度を高く保ったまま焼成するために好ましい。

焼成して得られた粉体凝集体が固く固着している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉碎機により粉碎する。なかでも、ボールミル粉碎は粒径の制御が容易である。このとき使用するボールおよびポットは、窒化ケイ素焼結体またはサイアロン焼結体製が好ましい。特に好ましくは、製品となる蛍光体と同組成のセラミックス焼結体製が好ましい。粉碎は平均粒径20 $\mu$ m以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径20nm以上5 $\mu$ m以下である。平均粒径が20 $\mu$ mを超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一になる。20nm以下となると、粉体を取り扱う操作性が悪くなる。粉碎だけで目的の粒径が得られない場合は、分級を組み合わせることができる。分級の手法としては、篩い分け、風力分級、液体中での沈殿法などを用いることができる。

粉碎分級の一方法として酸処理を行っても良い。焼成して得られた粉体凝集体は、多くの場合、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶が微量のガラス相を主体とする粒界相で固く固着した状態となっている。この

場合、特定の組成の酸に浸すとガラス相を主体とする粒界相が選択的に溶解して、単結晶が分離する。これにより、それぞれの粒子が単結晶の凝集体ではなく、 $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶1個からなる粒子として得られる。このような粒子は、表面欠陥が少ない単結晶から構成されるため、蛍光体の輝度が特に高くなる。

この処理に有効な酸として、フッ化水素酸、硫酸、塩酸、フッ化水素酸と硫酸の混合物を挙げることができる。中でも、フッ化水素酸と硫酸の混合物はガラス相の除去効果が高い。

以上の工程での微細な蛍光体粉末が得られるが、輝度をさらに向上させるには熱処理が効果的である。この場合は、焼成後の粉末、あるいは粉碎や分級により粒度調整された後の粉末を、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で焼成温度以下の温度で熱処理することができる。 $1000^\circ\text{C}$ より低い温度では、表面の欠陥除去の効果が少ない。焼成温度以上では粉碎した粉体どうしが再度固着するため好ましくない。熱処理に適した雰囲気は、蛍光体の組成により異なるが、窒素、空気、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の混合雰囲気中を使用することができ、特に窒素雰囲気が欠陥除去効果に優れるため好ましい。

以上のようにして得られる本発明の窒化物は、通常の酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つこと、 $500\text{ nm}$ 以上 $600\text{ nm}$ 以下の範囲にピークを持つ緑色の発光をすることが特徴であり、照明器具、画像表示装置に好適である。これに加えて、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

本発明の照明器具は、少なくとも発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。照明器具としては、LED照明器具、蛍光ランプ、EL照明器具などがある。LED照明器具では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609、特開平7-99345、特許公報第2927279号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。この場合、発光光源は $330\sim 500\text{ nm}$ の波長の光を発するものが望ましく、中でも $330\sim 420\text{ nm}$ の紫外（または紫）LED発光素子またはLD発光素子と $420\sim 500\text{ nm}$ の青色LEDまたはLD発光素子が好ましい。

これらの発光素子としては、 $\text{GaN}$ や $\text{InGaN}$ などの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となり得る。

照明器具において本発明の蛍光体を単独で使用方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することができる。この一例として、 $330\sim 420\text{ nm}$ の紫外LEDまたはL



D発光素子と、この波長で励起され420nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の緑色蛍光体の組み合わせがある。このような青色蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ を、赤色蛍光体としては、特願2003-394855に記載の $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ を挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、赤、緑、青の3色の光が発せられ、これの混合により白色の照明器具となる。

別の手法として、420～500nmの青色LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起されて600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような赤色蛍光体としては、特願2003-394855に記載の $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ を挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する青色光が蛍光体に照射されると、赤、緑の2色の光が発せられ、これらとLEDまたはLD自身の青色光が混合されて白色または赤みがかった電球色の照明器具となる。

別の手法として、420～500nmの青色LEDまたはLDと、この波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色またはオレンジ色蛍光体と、本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような、黄色またはオレンジ色の蛍光体としては、特開平9-218149に記載の $(\text{Y}, \text{Gd})_2(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ や特開2002-363554に記載の $\alpha$ -サイアロン： $\text{Eu}$ を挙げることができる。なかでも $\text{Eu}$ を固溶させた $\text{Ca}-\alpha$ -サイアロンが発光輝度が高いのでよい。この構成では、LEDまたはLDが発する青色光が蛍光体に照射されると、黄またはオレンジ色と緑の2色の光が発せられ、これらとLEDまたはLD自身の青色光が混合されて白色の照明器具となる。また、2種類の蛍光体の配合量を変化させることにより、青白い光、白色、赤みがかった電球色の幅広い色の光に調整することができる。

本発明の画像表示装置は少なくとも励起源と本発明の蛍光体で構成され、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)などがある。本発明の蛍光体は、100～190nmの真空紫外線、190～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置を構成することができる。

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例1； 原料粉末は、平均粒径0.5 $\mu\text{m}$ 、酸素含有量0.93重量%、 $\alpha$ 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、比表面積3.3 $\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量0.

79%の窒化アルミニウム粉末、純度99.9%の酸化ユーロピウム粉末を用いた。

組成式  $\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$  で示される化合物（表2に設計組成、表3に原料粉末の混合組成と焼成温度を示す）を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピウム粉末とを、各々94.77重量%、2.68重量%、2.556重量%となるように秤量し、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールとn-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。

ロータリーエバポレータによりn-ヘキサンを除去し、混合粉体の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後に500 $\mu\text{m}$ のふるいを通すことにより流動性に優れる粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつばに自然落下させて入れたところ、嵩密度は30体積%であった。嵩密度は、投入した粉体凝集体の重量とるつばの内容積から計算した。

つぎに、るつばを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気をついて真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500℃で1900℃まで昇温し、1900℃で8時間保持した。

合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉碎し、CuのK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定（XRD）を行った。その結果、得られたチャートは図1に示すパターンを示し、 $\beta$ 型窒化ケイ素構造を有しており、組成分析でAlとOを含有していることから $\beta$ 型サイアロンが生成していることがわかった。この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒で粉碎を施した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は4 $\mu\text{m}$ であった。

この粉末の組成分析を下記方法で行った。まず、試料50mgを白金るつばに入れて、炭酸ナトリウム0.5gとホウ酸0.2gを添加して加熱融解した後、塩酸2mlに溶かして100mlの定容として測定用溶液を作製した。この液体試料をICP発光分光分析することにより、粉体試料中の、Si、Al、Eu、Ca量を定量した。また、試料20mgをスズカプセルに投入し、これをニッケルバスケットに入れたものを、LECO社製TC-436型酸素窒素分析計を用いて、粉体試料中の酸素と窒素を定量した。

さらに、粉末中の微量成分の不純物量を定量するため、試料50mgと黒鉛粉末50mgを混合し黒鉛電極に詰め、日本ジャーレルアッシュ製のCID-DCA発光分光分析装置を用いて、B、Fe、Ca、Mg、Al、Crの不純物量を定量した。ICP発光分光分析および酸素窒素分析計による測定結果は、

Eu:  $2.16 \pm 0.02$  質量%, Si:  $55.6 \pm 0.1$  質量%, Al:  $1.64 \pm 0.1$  質量%, N:  $38.0 \pm 0.1$  質量%, O:  $2.1 \pm 0.1$  質量%であった。

全元素の分析結果から計算した合成した無機化合物の組成（原子数表示）は、 $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$  である。表2に示す設計組成（ $\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$ ）と比べると、特に酸素含有量が高い。この理由は、原料として用いた窒化ケイ素、窒化アルミニウムに含まれる不純物酸素が原因である。本発明のサイアロン組成は理想的には、 $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-2}$ （ただし  $0 < z < 4.2$ ）の組成であるが、この組成におけるNの一部がOで置換されたものも発明の範囲に含み、その場合に置いても、高い輝度の緑色蛍光体が得られる。

また、CID-DCA発光分光分析により検出された不純物元素は、Yは0.009質量%、Bは0.001質量%、Feは0.003質量%、Caは0.001質量%以下、Mgは0.001質量%以下、Crは0.001質量%以下であった。

この粉末の形態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。図2に示すように、短径100～500 nmで長径4  $\mu\text{m}$ 程度の針状結晶であることが確認された。このような形態の結晶は、自由空間に気相または液相を経由して結晶成長したことを示しており、1800℃以下の低温での合成とは本質的に異なる。

この粉末の形態を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した（図3-1、図3-2）。図3-1に示すように、粒子は粒界相が存在しない単結晶であり、粒内の欠陥が少ないことが特徴である。また、高解像度の観察（図3-2）によれば、単結晶粒子の表面には0.7 nmの非晶質相が存在するが、他の非晶質および結晶質の相は存在しないことが確認された。

なお、この非晶質相は、粒子表面が酸化されたことによる酸化ケイ素である。この粒子内のEuの存在を調べるため、TEMに付属の電子線エネルギー損失分析器（EELS）を用いてEuのスペクトルを測定した（図3-3）。粒子表面（図3-3中のチャート（a））と粒子中央（図3-3中のチャート（b））でEuの電子状態を示すスペクトルはほとんど同じであり、これらは参照試料である酸化ユーロピウム（ $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ；図3-3中のチャート（c））のスペクトルと同じであることが確認された。即ち、Euは粒内に存在しており、非晶質の表面相に偏在しているものではないことが確認された。

この粉末の均一性を、カソードルミネッセンス（CL）検知器を備えたSEMで観察し、カソードルミネッセンス像（CL像）を評価した。この装置は、電子線を照射して発生する可視光を検出して二次元情報である写真の画像として得ることにより、どの場所でどの波長の光が発光しているかを明らかにする

ものである。図4-1の発光スペクトル観察により、この蛍光体は電子線で励起されて530nmの波長の緑色発光を示すことが確認された。また、数十個の粒子を観察したCL像（図4-2）によれば、特定の部位が発光している箇所はなく粒子内が均一に緑色に発光していることが確認された。また、特に強く発光している粒子はなく、数十個の全粒子が均一に緑色に発光していることが確認された。

なお、CL像で白く観察される部分は530nmの光を発している部分であり、白黒濃淡表示で白いほど緑色の発光が強いことを示している。

以上のXRDチャート、SEM像、TEM像、EELSスペクトル、CL像の観察結果を総合すると、本粉末は、

(1)  $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 構造を持つ $\beta$ -サイアロンを母体結晶とし、それにEuが固溶した無機物質であり、

(2) 組成は $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$ であり、

(3) Euは $\beta$ -サイアロンの結晶中に均一に分布しており、

(4) 第二相や粒界相などの他の相を形成しておらず、単相の物質であり、

(5) 各粒子は1個の単結晶であり、

(6) 各粒子は均一に発光している、ことが確認された。

このような特徴を持つ蛍光体は従来報告はされておらず、本発明者らが初めて見いだしたものである。

この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトル（図5）を蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は303nmに励起スペクトルのピークがあり303nmの励起による発光スペクトルにおいて、535nmの緑色光にピークがある蛍光体であることが分かった。

ピークの発光強度は、3948カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内でしか比較できない。303nmの励起で発する光のCIE色度は、 $x=0.32$ 、 $y=0.64$ の緑色であった。

実施例1と同様の手法、手順に基づいてさらに実施例2～24を行った。その設計組成ならびに原料粉末の混合組成を表2、表3にまとめて示す。

表 2. 設計組成

実施例	設計組成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.002966	0.413952	0.013348	0.004449	0.565284
2	0.001427	0.421541	0.006419	0.002140	0.568474
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768
6	0.009105	0.409712	0.010622	0.013657	0.556904
7	0.003063	0.413476	0.013783	0.004594	0.565084
8	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
9	0.000308	0.415193	0.015224	0.000461	0.568814
10	0.019417	0.388350	0.022654	0.029126	0.540453
11	0.006601	0.396040	0.029703	0.009901	0.557756
12	0.001994	0.398804	0.032237	0.002991	0.563975
13	0.000666	0.399600	0.032967	0.000999	0.565768
14	0.001069	0.391808	0.035619	0.037222	0.534283
15	0.000357	0.392507	0.035682	0.036218	0.535236
16	0.001069	0.356189	0.071238	0.072841	0.498664
17	0.000357	0.356824	0.071365	0.071900	0.499554
18	0.000119	0.357037	0.071407	0.071586	0.499851
19	0.000119	0.285629	0.142815	0.142993	0.428444
20	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
21	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
22	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
23	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
24	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
25	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
26	0.001198	0.359353	0.079257	0.001797	0.558395
27	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
28	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
29	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937
30	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937

比較例	設計組成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.000000	0.392857	0.035714	0.035714	0.535714
2	0.000858	0.427652	0.000000	0.001287	0.570203
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768

表 3. 混合組成と焼成温度

実施例	混合組成 (質量%)				焼成温度 ℃
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	94.770	2.680	0.000	2.556	1900
2	97.460	1.300	0.000	1.241	1900
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900
6	90.390	2.050	0.000	7.559	1900
7	94.600	2.760	0.000	2.637	1900
8	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
9	96.630	3.110	0.000	0.269	1900
10	80.690	4.130	0.000	15.183	1900
11	88.620	5.830	0.000	5.558	1900
12	91.770	6.500	0.000	1.727	1900
13	92.710	6.710	0.000	0.582	1900
14	90.670	2.410	5.990	0.931	2000
15	91.240	2.420	6.030	0.312	2000
16	82.300	4.810	11.960	0.929	2000
17	82.810	4.840	12.040	0.312	2000
18	82.980	4.850	12.060	0.104	2000
19	66.180	9.670	24.050	0.104	2000
20	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
21	96.170	3.030	0.000	0.804	2000
22	92.480	6.650	0.000	0.870	1900
23	92.480	6.650	0.000	0.870	2000
24	88.130	10.930	0.000	0.948	1900
25	88.130	10.930	0.000	0.948	2000
26	82.930	16.030	0.000	1.040	1900
27	98.130	1.110	0.000	0.770	1900
28	98.130	1.110	0.000	0.770	2000
29	97.490	1.730	0.000	0.780	1900
30	97.490	1.730	0.000	0.780	2000

比較例	混合組成 (質量%)				焼成温度 ℃
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	91.521	2.431	6.048	0.000	2000
2	99.251	0.000	0.000	0.749	2000
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900

実施例 2～24；

実施例 1 と同じ原料粉末を用いて、表 2 に示す組成を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピウム粉末とを所定量秤量し、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールと n-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより 2 時間混合した。

ロータリーエバポレータによりn-ヘキサンを除去し、混合粉体の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後に $500\mu\text{m}$ のふるいを通すことにより流動性に優れた粉体凝集体を得た。

この粉体凝集体を直径 $20\text{mm}$ 高さ $20\text{mm}$ の大きさの窒化ホウ素製のつぼに自然落下させて入れた。つぎに、つぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気をつばを真空とし、室温から $800^\circ\text{C}$ まで毎時 $500^\circ\text{C}$ の速度で加熱し、 $800^\circ\text{C}$ で純度が $99.999$ 体積%の窒素を導入して圧力を $1\text{MPa}$ とし、毎時 $500^\circ\text{C}$ で $1900^\circ\text{C}$ または $2000^\circ\text{C}$ まで昇温し、その温度で2時間保持した。

得られた焼成物は、すべて $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ または $\beta$ 型サイアロンが $50$ 質量%以上含まれており、蛍光分光測定を行なったところ表3に示すように紫外線から可視光で励起されて $500\text{nm}\sim 550\text{nm}$ の間の波長にピークを持つ緑色を発する蛍光体を得られた。以下表4に上記実施例および下記に開示する比較例の光学特性をまとめて示す。

表 4. 実施例および比較例の蛍光特性

実施例	焼成温度 ℃	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 任意単位
1	1900	303	535	3948
2	1900	300	525	648
3	1900	298	524	95
4	1900	299	525	428
5	1900	299	525	731
6	1900	300	526	279
7	1900	300	527	1437
8	1900	300	527	1861
9	1900	299	526	960
10	1900	299	527	292
11	1900	300	535	340
12	1900	300	528	1553
13	1900	298	528	1783
14	2000	466	538	302
15	2000	305	535	677
16	2000	467	544	1366
17	2000	308	543	1962
18	2000	306	542	1491
19	2000	405	546	1767
20	1900	301	534	3996
21	2000	307	535	6545
22	1900	303	535	4391
23	2000	304	530	4826
24	1900	303	529	2996
25	2000	305	528	4248
26	1900	302	529	3544
27	1900	302	526	2812
28	2000	302	527	2079
29	1900	302	528	5215
30	2000	301	528	4183

比較例	焼成温度 ℃	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 任意単位
1	2000			
2	2000	344	592	285
3	1800	266	415	1271
4	1800	268	414	2024
5	1800	268	414	2318

比較例 1 ～ 5 ；

表 2 および表 3 に示す組成および焼成温度の他は実施例 2 ～ 24 と同様の手法で無機化合物粉末を作成した。

比較例 1 は実施例 14 に近い組成であるが、Eu を含まない。2000℃で 2 時間焼成して得られた無機化合物は  $z = 0.5$  の  $\beta$ -サイアロンであるが、Eu を含まないため 200 nm ～ 500 nm の範囲の光で励起してもまったく発光しなかった。



比較例 2 は実施例 20 に近い組成であるが、Al を含まない。2000℃で 2 時間焼成して得られた無機化合物は  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  であるがこの条件では Eu は粒内に固溶せず粒界ガラス相に残留したため図 6 に示すように緑色の発光は示さなかった。

比較例 3～5 はそれぞれ実施例 16～18 と同じ組成であるが、焼成温度が低い。1800℃で 2 時間焼成して得られた無機化合物は  $z=1$  の  $\beta$ -サイアロンであるが、焼成温度が低いため Eu の大部分は粒内に固溶せず粒界相として残留したため、紫外線で励起すると図 7 に示すように青色の発光であり、緑色の発光は示さなかった。

比較例 6 ；

特許文献 5 の実施例 23 に記載の  $\text{Si}_3\text{Al}_{2.97}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_{8.03}\text{N}_{4.97}$  組成の Eu を含む  $z=3$  の  $\beta$ -サイアロンを合成すべく、48.828 重量%の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末と、13.84 重量%の AlN 粉末と、35.49 重量%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末と、1.84 重量%の  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粉末を秤量し、実施例 1 と同様の手法、手順に基づいて混合粉末を作製した。これを実施例 1 と同じ焼成炉を使用して特許文献 5 の実施例 23 に記載の焼成条件である 1 気圧の窒素中で 1550℃で 3 時間焼成した。

得られた粉末の励起発光スペクトルを測定したところ、図 8 に示す様に 410 nm の波長の紫色の発光であり、本発明の緑色発光とは異なっていた。

実施例 31 ；

実施例 1 と同じ組成の粉末を、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールと n-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより 2 時間混合した。ロータリーエバポレータにより n-ヘキサンを除去し、混合粉末の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後に 500  $\mu\text{m}$  のふるいを通すことにより流動性に優れる粉体凝集体を得て、窒化ホウ素製のるつぽに充填した。つぎに、るつぽを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気をつく真空とし、室温から 800℃まで毎時 500℃の速度で加熱し、800℃で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して圧力を 1 MPa とし、毎時 500℃で 2000℃まで昇温し、2000℃で 8 時間保持した後に 1700℃で 24 時間熱処理を施した。

得られた焼成物を窒化ケイ素製の乳鉢でかるく粉碎した後に、テフロン製のピーカに粉末約 5 g を投入し、これに蒸留水 380 ml とフッ化水素酸（和光純薬製、特級、46%濃度）10 ml と硫酸（和光純薬製、特級、95%濃度）10 ml を添加して、マグネチックスターラーで 2 時間攪拌混合を行った。その後、蒸留水で洗浄して酸を除去した。

酸処理前および酸処理後の励起発光スペクトルをそれぞれ図9と図10に示す。本工程により、高輝度の緑色蛍光体が得られた。酸処理後の蛍光体は、市販のYAG:Ceの緑色蛍光体を上回る発光強度である。本粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒径3 $\mu$ m程度のアスペクト比が1に近い球状の粉末であった。さらに、高分解能の透過型電子顕微鏡で観察したところ、結晶内には面欠陥が存在しEuは欠陥部に存在することが確認された。

次に、本発明の窒化物からなる蛍光体を用いた照明器具について説明する。図11は、照明器具としての白色LEDの概略構造図である。

発光素子として460nmの青色LED2を用い、本発明の実施例1の蛍光体と、 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$ の組成を持つCa- $\alpha$ -サイアロン:Euの黄色蛍光体とを樹脂層に分散させて青色LED2上にかぶせた構造とする。

導電性端子に電流を流すと、該LED2は460nmの光を発し、この光で黄色蛍光体および緑色蛍光体が励起されて黄色および緑色の光を発し、LEDの光と黄色および緑色が混合されて白色の光を発する照明装置として機能する。この照明器具は、黄色蛍光体単体を用いた場合と比較して緑色成分があるため演色性が高いものであった。

上記配合とは異なる配合設計によって作製した照明装置を示す。まず、発光素子として460nmの青色LEDを用い、本発明の実施例1の蛍光体と、赤色蛍光体( $\text{CaSiAlN}_3$ :Eu)とを樹脂層に分散させて紫外LED上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LEDは460nmの光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体が励起されて赤色と緑色の光を発した。LED自身が発する青色光とこれらの蛍光体からの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能しえるものであった。

さらに上記配合とは異なる配合設計によって作製した照明装置を示す。

まず、発光素子として380nmの紫外LEDを用い、本発明の実施例1の蛍光体と、青色蛍光体( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ :Eu)と赤色蛍光体( $\text{CaSiAlN}_3$ :Eu)とを樹脂層に分散させて紫外LED上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LEDは380nmの光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体と青色蛍光体が励起されて赤色と緑色と青色の光を発する。これらの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能しえるものであった。

次に、本発明の窒化物蛍光体を用いた画像表示装置の設計例について説明する。

図12は、画像表示装置としてのプラズマディスプレイパネルの原理的概略図である。本発明の実施例1の緑色蛍光体と赤色蛍光体( $\text{Y(PV)O}_4$ :Eu)

および青色蛍光体 ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ) がそれぞれのセル 11、12、13 の内面に塗布されている。電極 14、15、16、17 に通電するとセル中でXe放電により真空紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて、赤、緑、青の可視光を発し、この光が保護層 20、誘電体層 19、ガラス基板 22 を介して外側から観察され、画像表示として機能しえるものであった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の窒化物蛍光体は、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体とは異なる緑色の発光を示し、さらに励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される窒化物蛍光体である。今後、各種表示装置における材料設計において、大いに活用され、産業の発展に寄与することが期待できる。

## 特 許 請 求 の 範 囲

1.  $\beta$  型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ結晶に  $\text{Eu}$  が固溶した、窒化物または酸窒化物の結晶を含み、励起源を照射することにより波長 500 nm から 600 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する、蛍光体。

2. 前記  $\beta$  型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ結晶が、 $\beta$  型サイアロン ( $\text{Si}_{6-2z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-2z}$ , ただし  $0 \leq z \leq 4.2$ ) である、請求項 1 項に記載の蛍光体。

3. 前記  $z$  の値が、 $0 \leq z \leq 0.5$  である、請求項 2 項に記載の蛍光体。

4. 前記窒化物または酸窒化物の結晶に含まれる  $\text{Eu}$ 、 $\text{A}$  (ただし、 $\text{A}$  は、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) および  $\text{X}$  (ただし、 $\text{X}$  は  $\text{O}$ 、 $\text{N}$  から選ばれる 1 種または 2 種の元素) を、組成式  $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$  (式中、 $a+b+c=1$  とする) で表したとき、式中の  $a$ 、 $b$ 、 $c$  が、以下の関係 (i) ~ (iii)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots\dots\dots (i)$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \dots\dots\dots (ii)$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \dots\dots\dots (iii)$$

を満たすようにした、請求項 1 項ないし 3 項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

5. 前記窒化物または酸窒化物の結晶を組成式  $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$  (式中、 $a+b_1+b_2+c_1+c_2=1$  とする) で表したとき、式中の  $a$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c_1$ 、 $c_2$  が、以下の関係 (i) ~ (v)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots\dots\dots (i)$$

$$0.28 \leq b_1 \leq 0.46 \dots\dots\dots (ii)$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \dots\dots\dots (iii)$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \dots\dots\dots (iv)$$

$$0.4 \leq c_2 \leq 0.62 \dots\dots\dots (v)$$

を満たすようにした、請求項 1 項ないし 4 項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

6. 前記組成式  $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$  において、 $b_1$  と  $b_2$  との関係、 $c_1$  と  $c_2$  との関係が、以下の関係

$$0.41 \leq b_1 + b_2 \leq 0.44 \text{ かつ}$$

$$0.56 \leq c_1 + c_2 \leq 0.59$$

を満たすようにした、請求項 5 項に記載の蛍光体。

7. 前記励起源が 100 nm 以上 500 nm 以下の波長を持つ紫外線または可視光である、請求項 1 項ないし 6 項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

8. 前記励起源が 400 nm 以上 500 nm 以下の波長を持つ紫色または青色光である、請求項 7 項に記載の蛍光体。

9. 前記励起源が電子線またはX線であることを特徴とする請求項1項ないし6項のいずれか1項に記載の蛍光体。

10. ピーク波長が500nm以上550nm以下の範囲であることを特徴とする請求項1項ないし9項のいずれか1項に記載の蛍光体。

11. 前記励起源を照射されたとき発光する色がCIE色度座標上の(x、y)値で、x、yが以下の関係(i)、(ii)

$$0 \leq x \leq 0.3 \dots\dots\dots (i)$$

$$0.5 \leq y \leq 0.83 \dots\dots\dots (ii)$$

を満たすようにした、請求項1項ないし10項のいずれか1項に記載の蛍光体。

12. 前記窒化物または酸窒化物の結晶が、平均粒径50nm以上20μm以下の単結晶を含む、請求項1項ないし11項のいずれか1項に記載の蛍光体。

13. 前記窒化物または酸窒化物の結晶は、アスペクト比の平均値が1.5以上20以下の値を持つ単結晶である、請求項1項ないし12項のいずれか1項に記載の蛍光体。

14. 前記窒化物または酸窒化物の結晶に含まれる、Fe、Co、Ni不純物元素の合計が500ppm以下である、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体。

15. 前記窒化物または酸窒化物の結晶が、他の結晶質あるいは非晶質化合物を含む混合物として生成され、該混合物における前記窒化物または酸窒化物の結晶の含有量が50質量%以上である、請求項1項ないし14項のいずれか1項に記載の蛍光体。

16. 前記他の結晶質あるいは非晶質化合物が、導電性の無機化合物である、請求項15項に記載の蛍光体。

17. 前記導電性の無機化合物が、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物である、請求項16項に記載の蛍光体。

18. 原料混合物を、窒素雰囲気中において1820℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成する工程を含む、請求項1項ないし17項のいずれか1項に記載の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法。

19. 前記原料混合物が、Euの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとを含む、請求項18項に記載の蛍光体の製造方法。

20. 前記焼成する工程において、前記窒素雰囲気中は、0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲の窒素雰囲気中である、請求項18項または19項に記載の蛍光体の製造方法。

21. 前記焼成する工程の前に、粉体または凝集体形状の金属化合物を嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填して前記原料混合物を得る工程を更に含む、請求項18項ないし20項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

22. 前記容器が窒化ホウ素製である、請求項21項に記載の蛍光体の製造方法。

23. 前記金属化合物の凝集体の平均粒径が500 $\mu$ m以下である、請求項21項または22項に記載の蛍光体の製造方法。

24. スプレイドライヤ、ふるい分け、または風力分級により、前記金属化合物の凝集体の平均粒径を500 $\mu$ m以下にする工程を更に含む、請求項23項に記載の蛍光体の製造方法。

25. 該焼成手段がホットプレスによることなく、専ら常圧焼結法またはガス圧焼成法による手段である、請求項18項ないし24項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

26. 粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種または複数の手法により、焼成した蛍光体を平均粒径が50nm以上20 $\mu$ m以下の粉末に粒度調整する工程を更に含む、請求項18項ないし25項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

27. 前記焼成する工程後の蛍光体、または前記粒度調整する工程後の蛍光体を、1000℃以上で前記焼成する工程での焼成温度未満の温度で熱処理する工程を更に含む、請求項18項から26項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

28. 前記原料混合物が、前記焼成する工程での焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を含む、請求項18項から27項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

29. 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の1種または2種以上の混合物を含む、請求項28項に記載の蛍光体の製造方法。

30. 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、フッ化カルシウムである、請求項29項に記載の蛍光体の製造方法。
31. 前記原料混合物が、前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を前記原料混合物100重量部に対し0.1重量部以上10重量部以下含む、請求項28項ないし30項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
32. 前記焼成する工程の後に、前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物の含有量を低減させるように溶剤で洗浄する工程を更に含む、請求項28項ないし31項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
33. 発光光源と蛍光体とを含む照明器具であって、該蛍光体は、請求項1項ないし17項のいずれか1項に記載の蛍光体を含む、照明器具。
34. 前記発光光源が330～500nmの波長の光を発する、発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、無機EL素子、有機EL素子のいずれかを少なくとも含む、請求項33項に記載の照明器具。
35. 前記発光光源が330～420nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)またはレーザダイオード(LD)であり、  
前記蛍光体が、330～420nmの励起光により420nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、330～420nmの励起光により600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体とを含み、  
該照明器具が、青色光と緑色光と赤色光とを混合して白色光を発する、請求項33項または34項に記載の照明器具。
36. 前記発光光源が420～500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)またはレーザダイオード(LD)であり、  
前記蛍光体が、420～500nmの励起光により600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体を含み、  
該照明器具が、発光光源の青色光と蛍光体が発する緑色光および赤色光とを混合することにより白色光を発する、請求項33項または34項に記載の照明器具。
37. 前記蛍光体が、更に300～420nmまたは420～500nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色(またはオレンジ色)蛍光体を含む、請求項33項ないし36項のいずれか1項に記載の照明器具。
38. 前記発光光源が420～500nmの波長の光を発するLEDまたはLDであり、

前記蛍光体が、更に、420～500 nmの励起光により550 nm以上600 nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色（またはオレンジ色）蛍光体を含み、

該照明器具が、前記発光光源の青色光と蛍光体が発する緑色光および黄色（またはオレンジ色）光を混合することにより白色光を発する、請求項33項または34項に記載の照明器具。

39. 前記黄色（またはオレンジ色）蛍光体がEuを固溶させたCa- $\alpha$ サイアロンであることを特徴とする請求項37項ないし38項に記載の照明器具。

40. 前記赤色蛍光体がCaAlSiN<sub>3</sub>型結晶構造を持つ無機物質にEuを固溶させた蛍光体を含む、請求項36項または38項に記載の照明器具。

41. 前記CaAlSiN<sub>3</sub>型結晶構造を持つ無機物質がCaAlSiN<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項40項に記載の照明器具。

42. 励起源と蛍光体とを含む画像表示装置であって、前記蛍光体は、請求項1項ないし17項のいずれか1項に記載の蛍光体を含む、画像表示装置。

43. 前記画像表示装置が、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）のいずれかを少なくとも含む、請求項42項に記載の画像表示装置。



## 要 約 書

従来の希土類付活サイアロン蛍光体より緑色の輝度が高く、従来の酸化物蛍光体よりも耐久性に優れる緑色蛍光体を提供する。

$\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中にEuが固溶してなり、励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する蛍光体を得ることに成功した。

Fig. 1

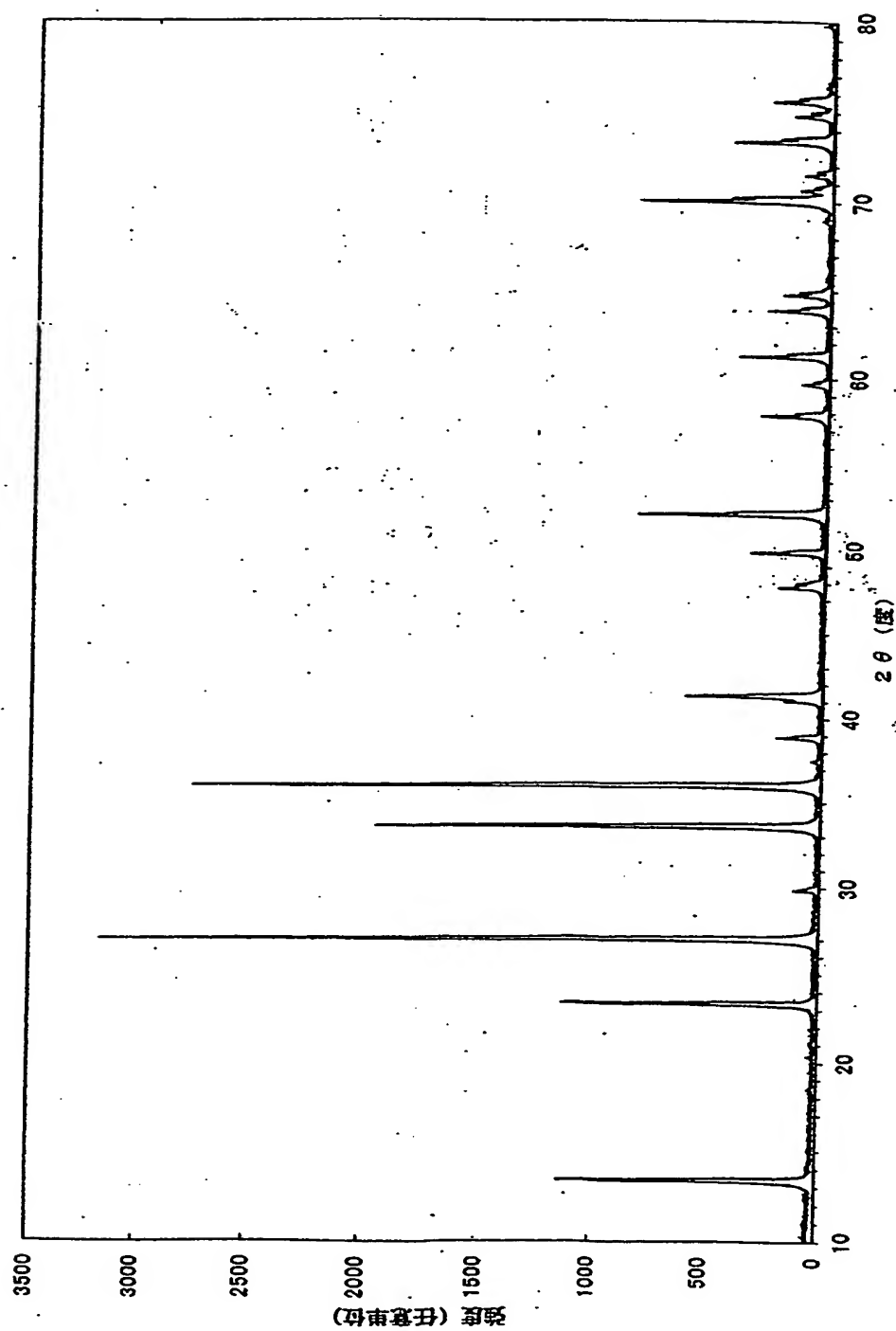


Fig. 2

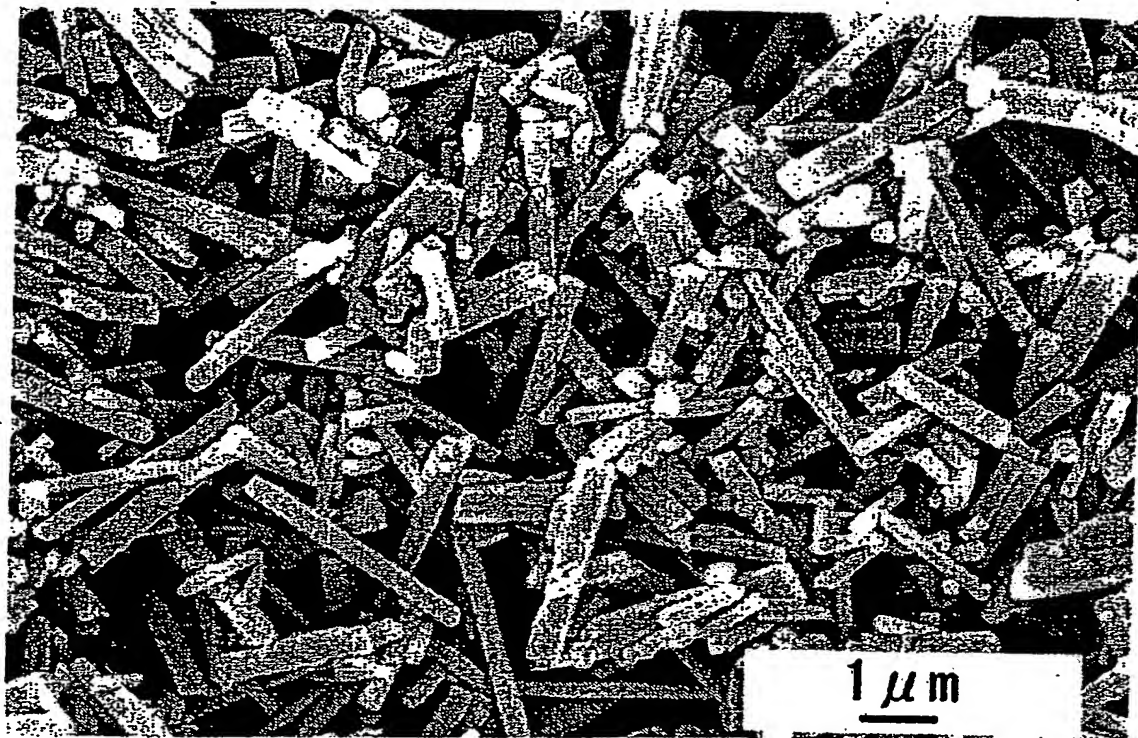


Fig. 3-1

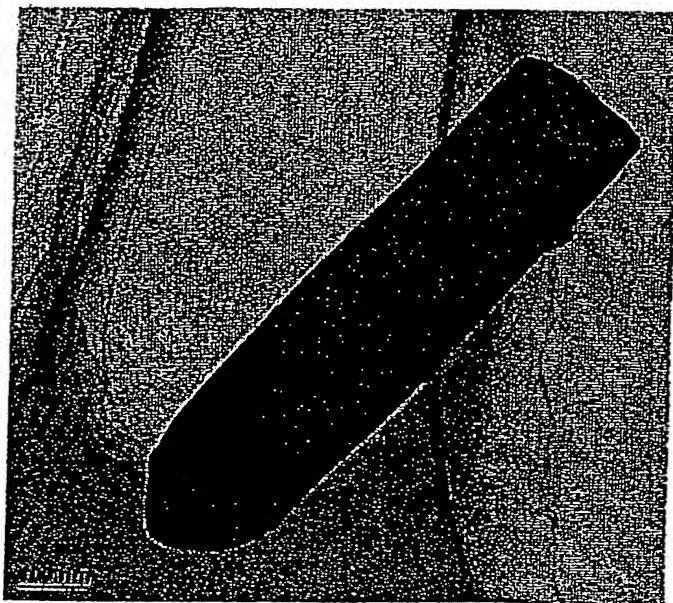


Fig. 3-2

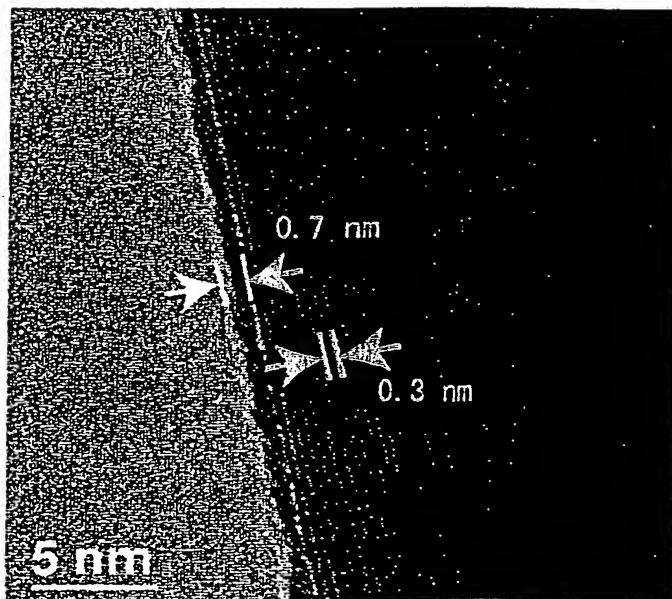


Fig. 3-3

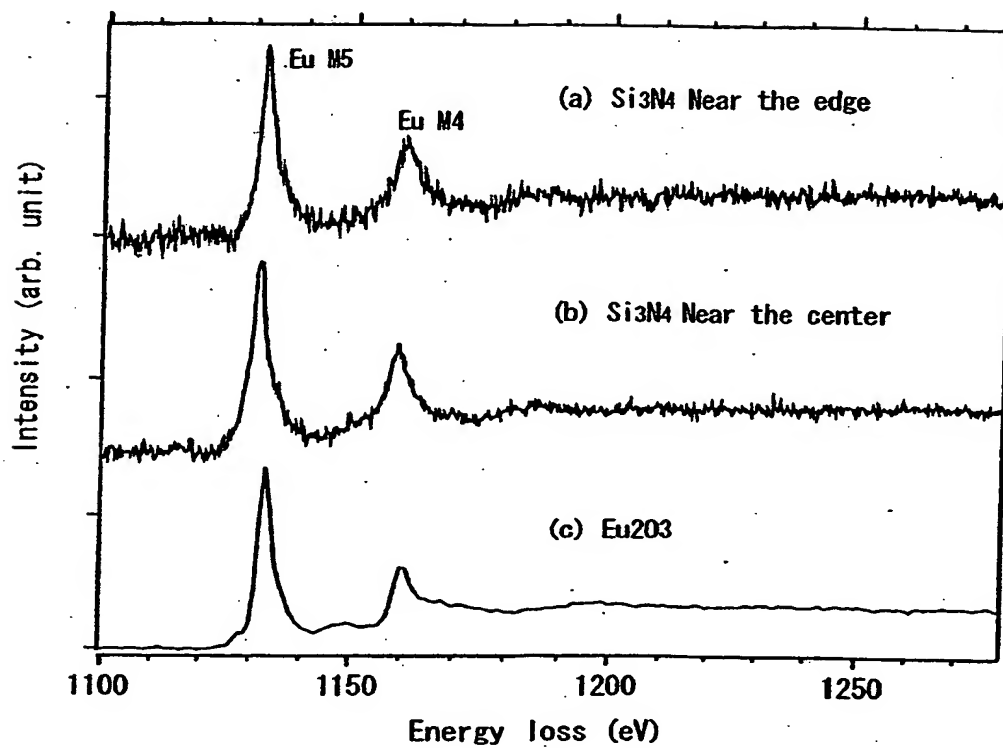


Fig. 4-1

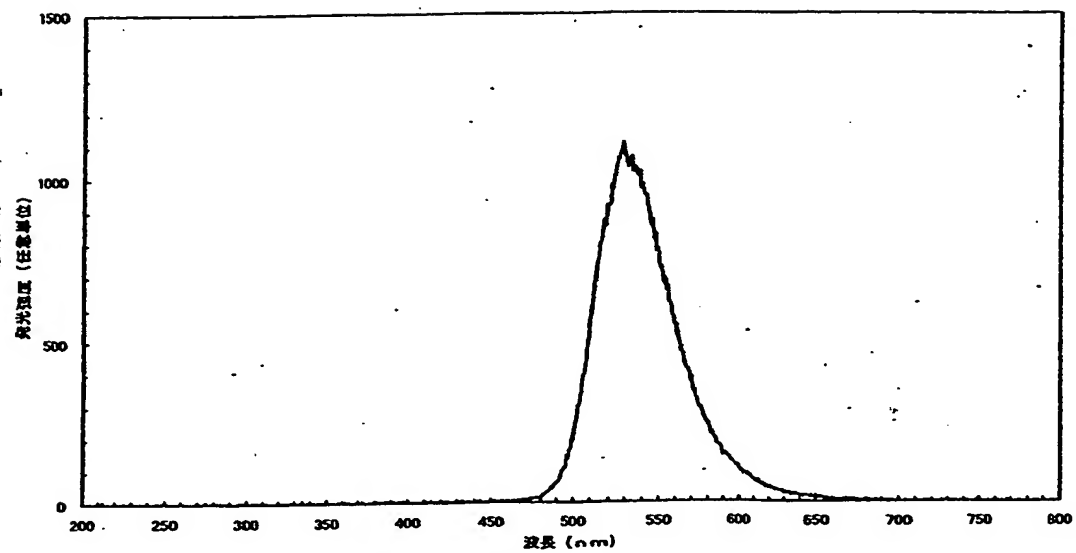


Fig 4-2



Fig . 5

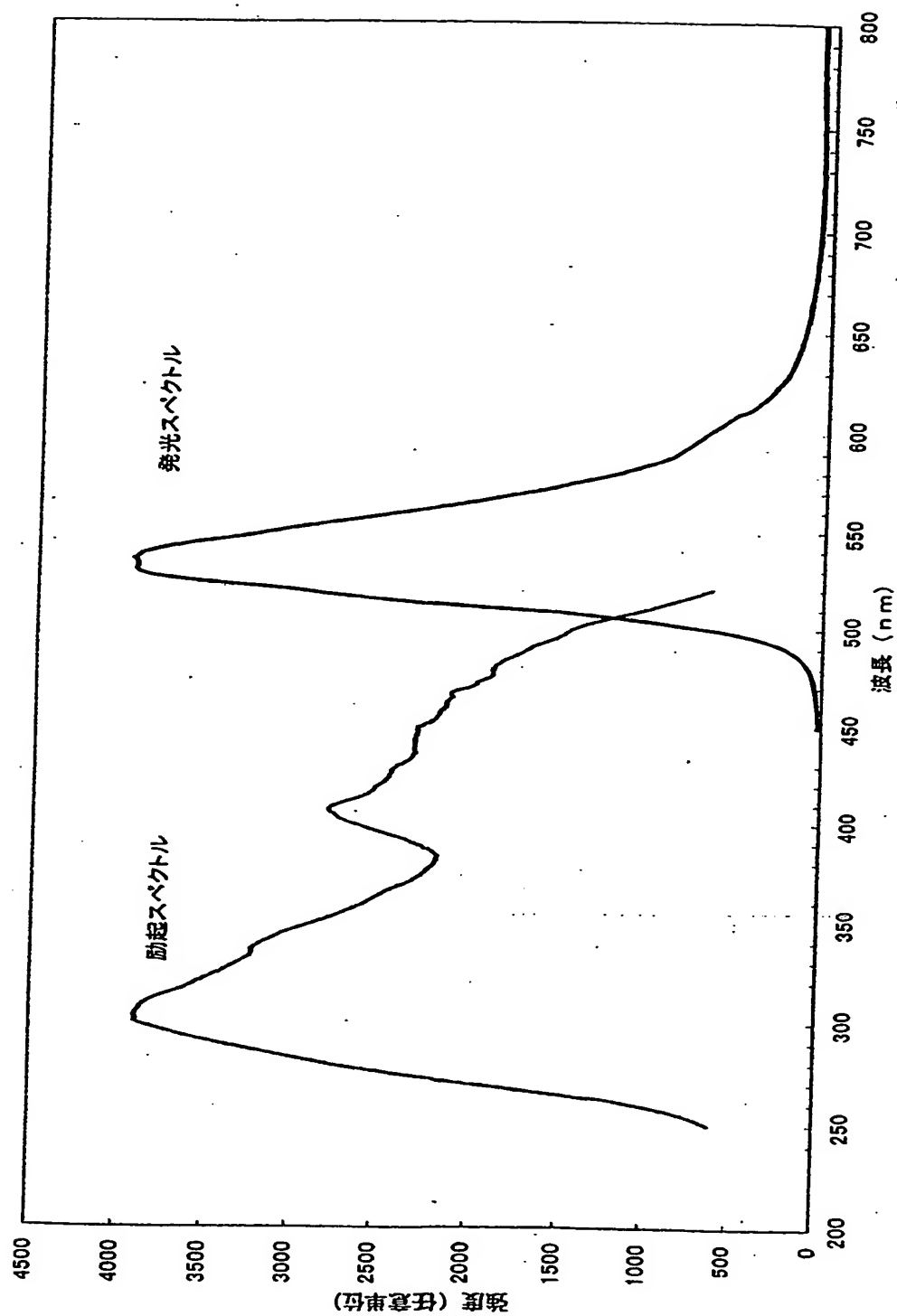


Fig. 6

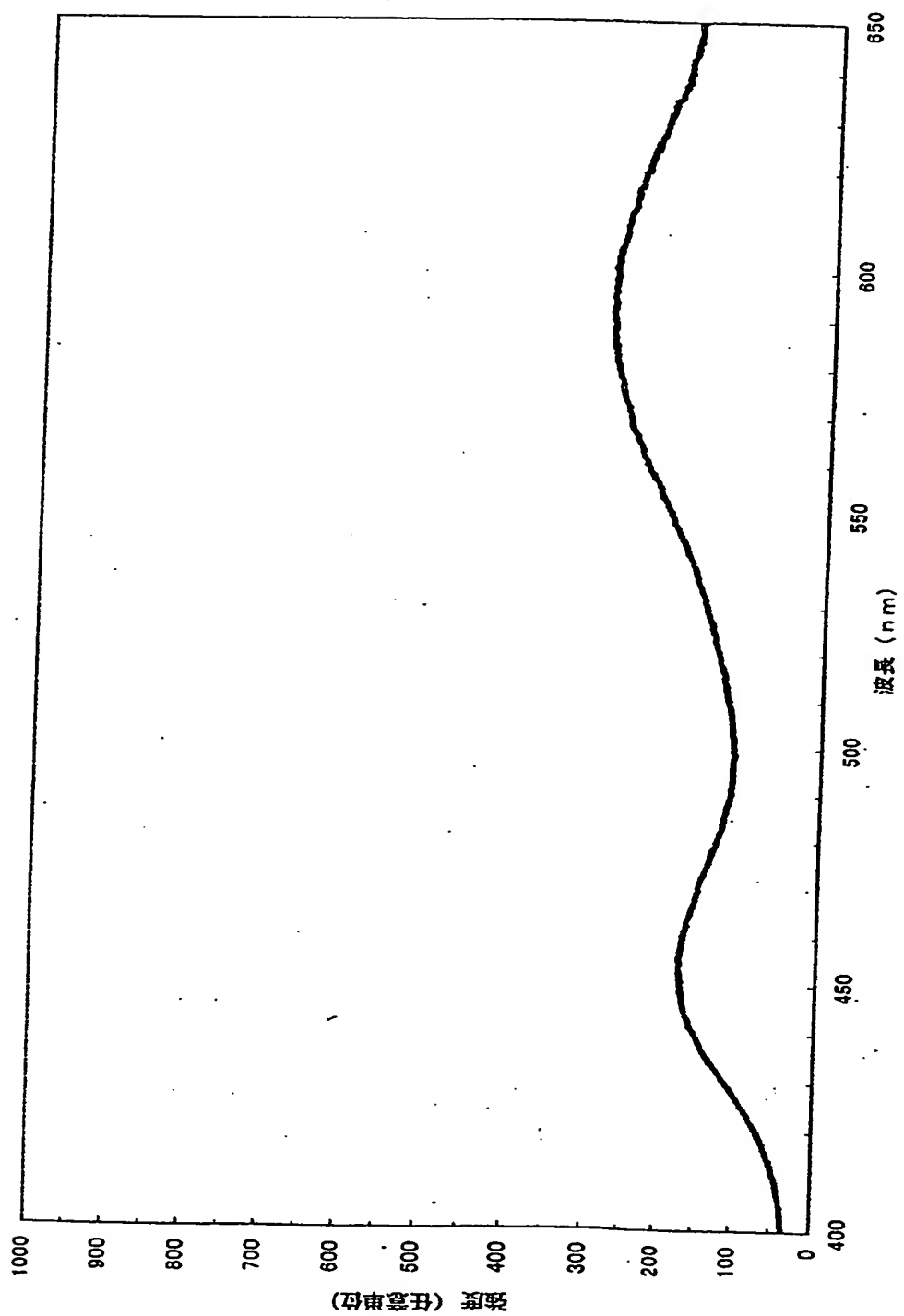




Fig. 7

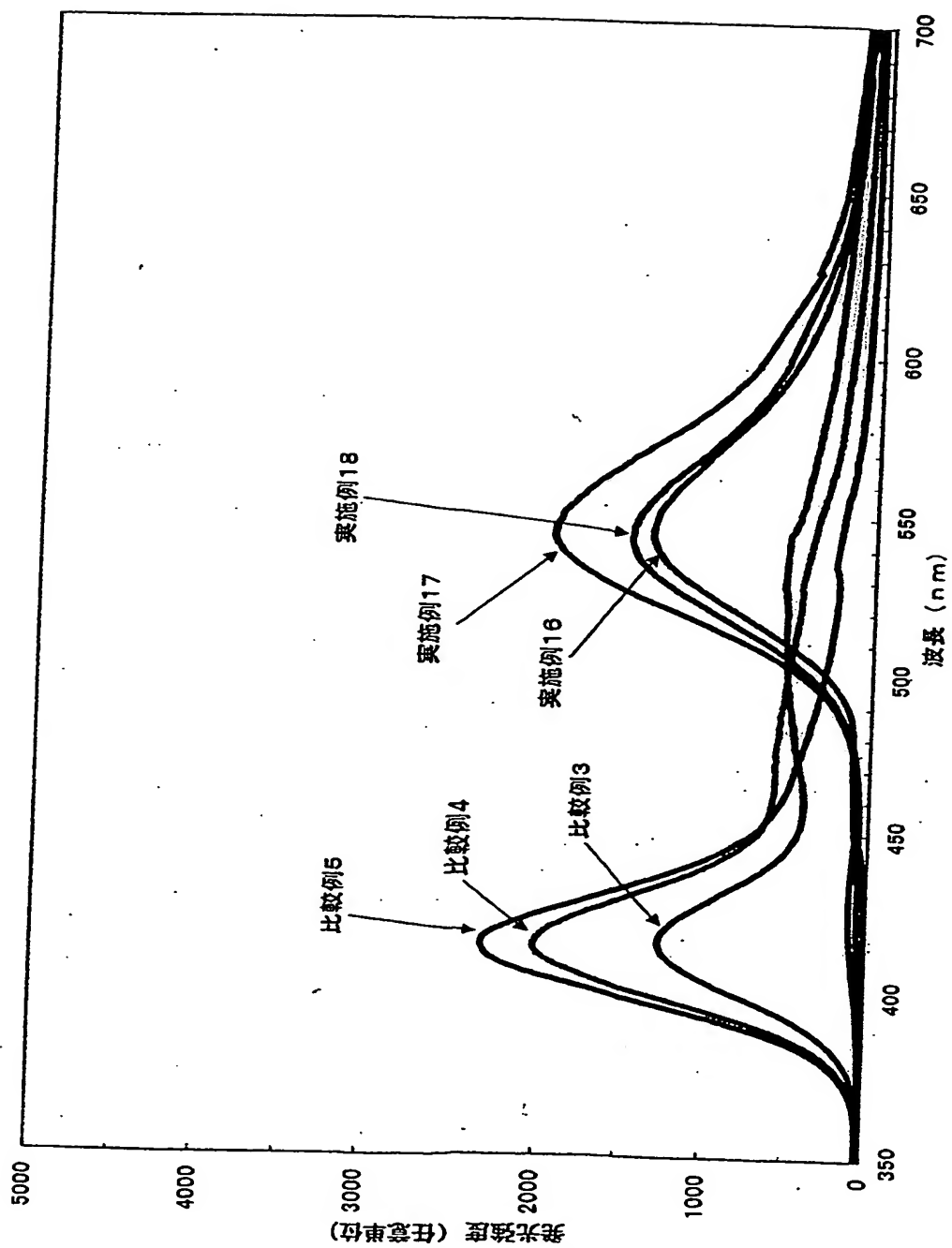


Fig. 8

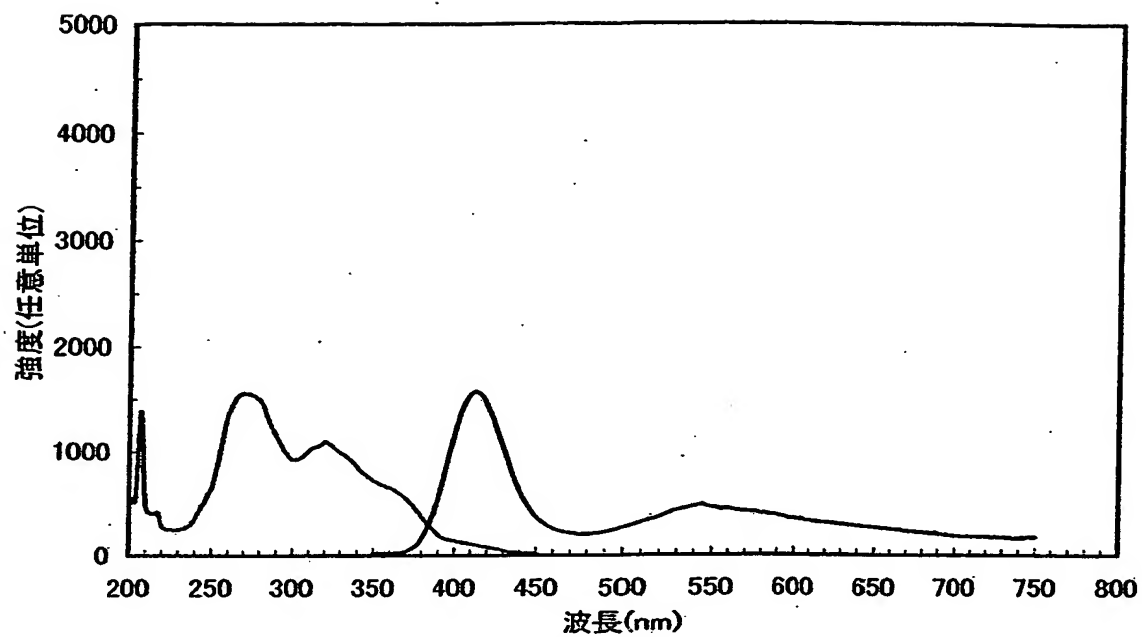


Fig. 9

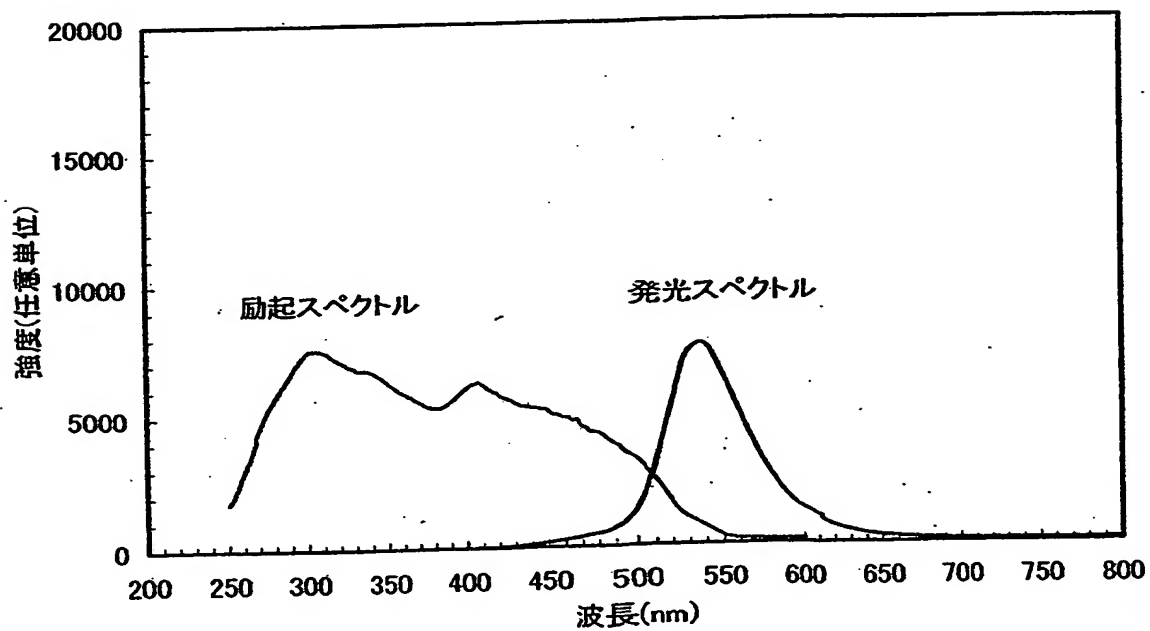


Fig. 10

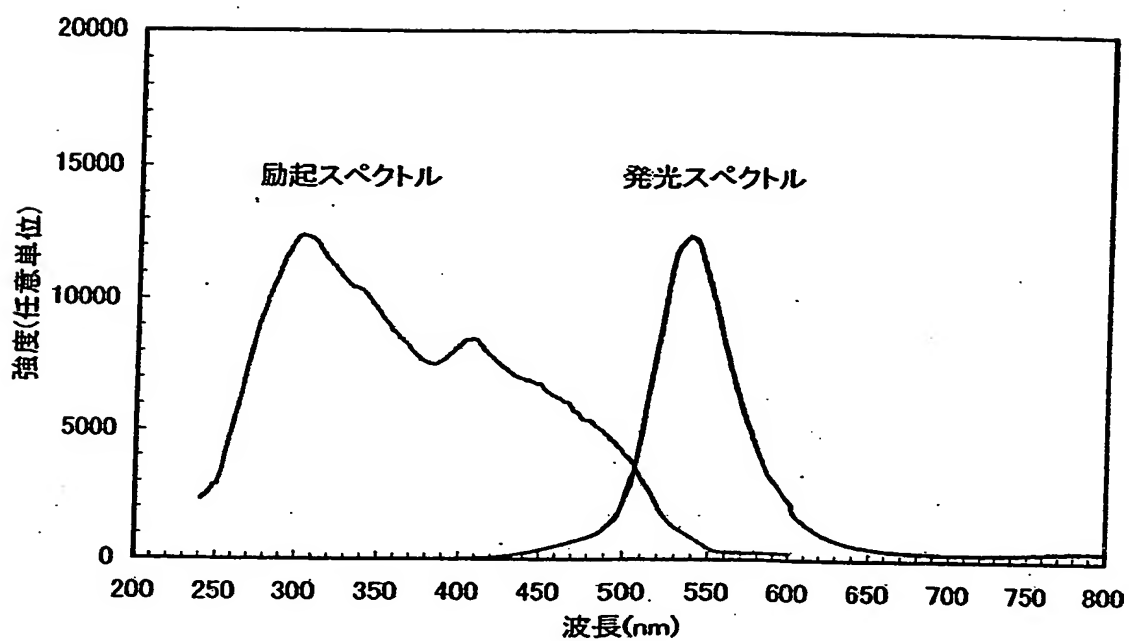


Fig. 11

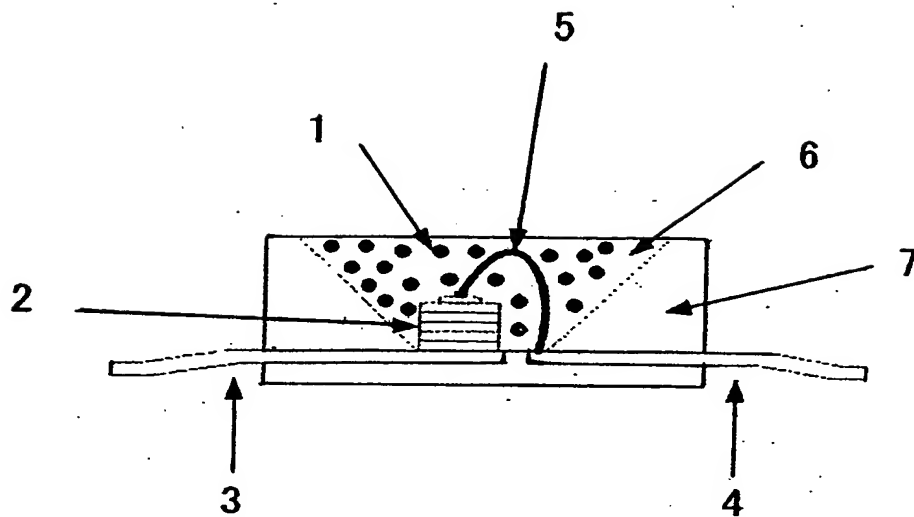


Fig. 12

